

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-222213

(43)Date of publication of application : 30.08.1996

(51)Int.Cl. H01M 4/32
H01M 4/26
H01M 10/30

(21)Application number : 07-051796 (71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

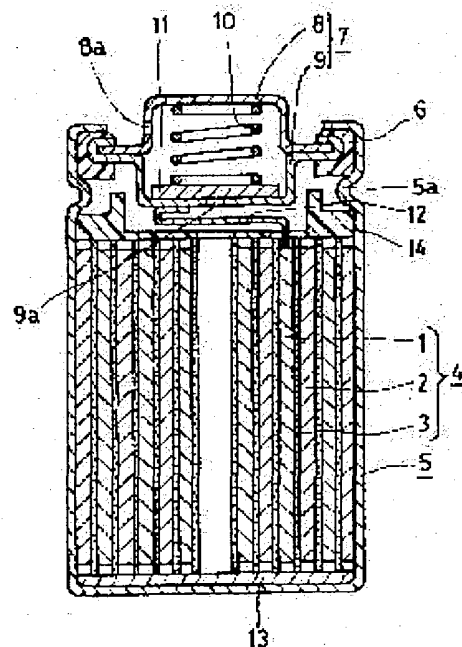
(22)Date of filing : 15.02.1995 (72)Inventor : NAGAI TATSU
FUKUNAGA HIROSHI
HATTORI HIROSHI
TATEISHI SHOICHIRO

(54) ALKALINE STORAGE BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an alkaline storage battery with a good high temperature trickle charging characteristic, by including at least one sort of a Zr compound, an Nb compound, an Mo compound, and a W compound, in a paste nickel electrode.

CONSTITUTION: In a paste nickel electrode used as a positive electrode 1 of an alkaline storage battery, at least one sort selected from a Zr compound, an Nb compound, an Mo compound, and a W compound is included. At least one sort of those compounds is included in a paste including the active material, and this paste is filled to a conductive porous substrate, and dried and pressurized so as to manufacture the positive electrode 1. This positive electrode 1 and negative electrode 2 are superposed through a separator 3, and wound in a spiral form to make into a spiral electrode body 4, and it is inserted in an electrode can 5. An insulating body 14 is provided thereon.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-222213

(43)公開日 平成8年(1996)8月30日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/32			H 0 1 M 4/32	
4/26			4/26	E
10/30			10/30	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-51796

(22)出願日 平成7年(1995)2月15日

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72)発明者 長井 龍

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72)発明者 福永 浩

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72)発明者 服部 浩

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(74)代理人 弁理士 三輪 鐵雄

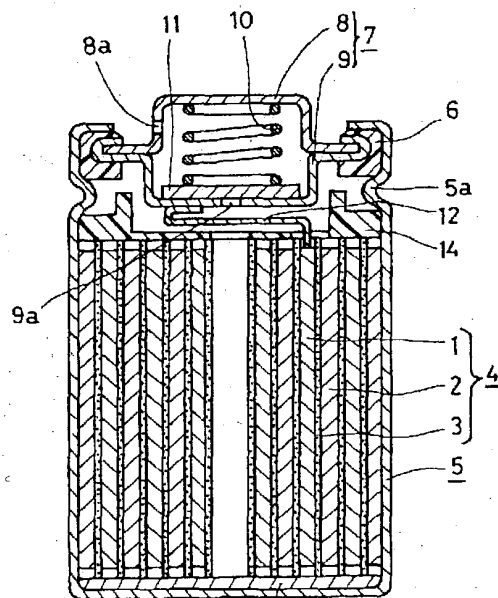
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ蓄電池およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 高温トリクル充電(30~60℃程度の温度で自己放電分を補うために0.01~0.1C程度の微小電流で連続的に充電することをいう)特性の良好なアルカリ蓄電池を提供する。

【構成】 水酸化ニッケルまたは酸化ニッケルを正極活物質とする正極と、負極と、アルカリ水溶液からなる電解液を有するアルカリ蓄電池において、正極として、導電性多孔質基板上に上記正極活物質を含有するペーストを充填する工程を経て作製され、かつジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有するペースト式ニッケル電極を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化ニッケルまたは酸化ニッケルを正極活物質とする正極と、負極と、アルカリ水溶液からなる電解液を有するアルカリ蓄電池において、上記正極として、導電性多孔質基板に上記正極活物質を含有するペーストを充填する工程を経て作製され、かつジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有するペースト式ニッケル電極を用いることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項2】 ジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を正極活物質含有ペースト中に含有させ、該ペーストを導電性多孔質基板に充填し、乾燥、加圧する工程を経て正極を作製することを特徴とする請求項1記載のアルカリ蓄電池の製造方法。

【請求項3】 正極活物質含有ペーストを導電性多孔質基板に充填し、乾燥、加圧した後、ジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を溶解または分散させたアルカリ水溶液に接触または浸漬して熟成処理を行う工程を経て正極を作製することを特徴とする請求項1記載のアルカリ蓄電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、正極としてペースト式ニッケル電極を用いるアルカリ蓄電池およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、特に高温トリクル充電特性の良好なアルカリ蓄電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、アルカリ蓄電池の代表的電池であったニッケル-カドミウム電池では、正極に焼結式ニッケル電極が用いられていたが、最近では、高エネルギー密度化への要請から、より高容量化が期待できるペースト式ニッケル電極が開発されてきた。特に負極活物質として水素吸蔵合金を用いるニッケル-水素吸蔵合金電池では、負極活物質の優れた特性をよりよく発揮させるという観点から、正極にも高容量比が期待できるペースト式ニッケル電極が多用されている。

【0003】しかしながら、正極としてペースト式ニッケル電極を用いたアルカリ蓄電池は、高温充電をする、充電反応と酸素発生反応とが競争して生じるため、充電効率が悪いという問題がある。そして、そのような充電効率の悪さは、高温（ここの高温とは、30～60℃程度の常温より高い温度をいう）でのトリクル充電になると特に顕著に現れる。このトリクル充電とは、自己放電分を補うために、たとえば0.01～0.1C程度の微小電流で連続的に充電することをいう。

【0004】そこで、上記のような充電効率の悪さを改善するために、正極中にカドミウム化合物を添加した

り、水酸化ニッケルにカドミウムを固溶させることが提案されている（特開昭61-104565号公報）。しかしながら、カドミウム化合物を用いることは、環境汚染を引き起こすという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、正極としてペースト式ニッケル電極を用いたアルカリ蓄電池は、高温での充電特性、特に高温トリクル充電特性が悪く、また、それを改善するための提案も環境汚染を引き起こすという問題があった。

【0006】したがって、本発明は、正極としてペースト式ニッケル電極を用いるアルカリ蓄電池における上記のような問題点を解決し、高温トリクル充電特性を向上させることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、ペースト式ニッケル電極中にジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有させることによって、上記目的を達成し、高温トリクル充電特性の良好なアルカリ蓄電池を提供したものである。

【0008】本発明において、高温トリクル充電特性を向上させることができるようになる理由は、次のように考えられる。

【0009】すなわち、正極としてペースト式ニッケル電極を用いたアルカリ蓄電池の充電特性が悪くなるのは、正極活物質の水酸化ニッケルなどが充電されてオキシ水酸化ニッケルになる際に、並行して酸素発生反応が生じるため、オキシ水酸化ニッケルになる量が減少することによるものと考えられる。特に高温でのトリクル充電では、この酸素発生反応が生じる酸素発生過電圧が低下し、酸素発生反応の割合が増加して、充電特性の低下が著しくなるものと考えられる。

【0010】そこで、本発明では、正極として用いるペースト式ニッケル電極中にジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有させることによって、この酸素発生反応が生じるときの酸素発生過電圧を高くさせ、高温トリクル充電での酸素発生反応の生成を抑制し、高温トリクル充電特性の良好なアルカリ蓄電池を提供することができるようになったのである。

【0011】本発明において、ペースト式ニッケル電極中に含有させるジルコニウム化合物としては、たとえば二酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、酢酸ジルコニウム（ $ZrO(CH_3COO)_2$ ）、ホウ化ジルコニウム（ ZrB_2 ）などが挙げられ、ニオブ化合物としては、たとえば五酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）、五塩化ニオブ（ $NbCl_5$ ）などが挙げられ、モリブデン化合物としては、たとえば三酸化モリブデン（ MoO_3 ）、モリブデン酸（ H_2MoO_4 ）、モリブデン酸リチウム（ Li

。Mo, O₂, H₂ O)などが挙げられ、タングステン化合物としては、たとえば三酸化タングステン(WO₃)、タングステン酸リチウム(Li₂WO₄)などが挙げられる。

【0012】このペースト式ニッケル電極中に含有させるジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の量は、正極活物質の水酸化ニッケルまたは酸化ニッケル100重量部に対して0.3〜7重量部程度が好ましい。すなわち、ジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の量が上記範囲より少ない場合は、酸素発生過電圧を十分に高めることができないため、アルカリ蓄電池の高温トリクル充電特性を十分に改善することができず、またジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の量が上記範囲より多くなると、これらの増量により正極活物質の充填量が低下して容量低下を招くので、好ましくない。

【0013】本発明のアルカリ蓄電池において、正極として用いるペースト式ニッケル電極の正極活物質は水酸化ニッケルまたは酸化ニッケルであり、この酸化ニッケルとしては、たとえば一酸化ニッケル(NiO)、二酸化ニッケル(Ni₂O₃)などが挙げられるが、これらの水酸化ニッケルや酸化ニッケルは正極が放電状態にある場合であり、正極が充電状態にある場合には、上記水酸化ニッケルや酸化ニッケルは別の化合物として存在する。

【0014】上記ジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有させたペースト式ニッケル電極は、たとえば、次のようにして作製される。

【0015】まず、導電性多孔質基板としては、たとえばニッケル発泡体などの金属発泡体、ニッケル繊維の不織布集合体である繊維状金属、ニッケル粉末をパンチングメタルに焼結させた多孔質焼結体などが用いられる。

【0016】そして、ジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種は、正極活物質含有ペーストに含有させるか、またはアルカリ水溶液による熟成処理をする際のアルカリ水溶液に含有させる。

【0017】正極活物質含有ペーストは、ジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有させることを除いては、特定のものに限られず、従来と同様のものも用いることができ、たとえば、正極活物質に必要な応じ、コバルト粉末、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリビニルアルコール、ポリ

ルオロエチレンなどの結着剤などを添加し、水に分散または溶解させてペースト状にしたものが用いられる。

【0018】この正極活物質含有ペーストにジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有させてペースト式ニッケル電極を作製する場合には、上記正極活物質含有ペーストの調製時または調製後にジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有させる。

【0019】そして、この正極活物質含有ペーストを導電性多孔質基板に充填し、乾燥、加圧し、要すれば、さらにアルカリ水溶液に接触または浸漬して熟成処理する工程を経て、ジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有するペースト式ニッケル電極が作製される。

【0020】また、上記熟成処理に使用するアルカリ水溶液にジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有させ、この熟成処理を経て、ジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有するペースト式ニッケル電極を作製する場合は、前記同様に正極活物質含有ペーストを導電性多孔質基板に充填し、乾燥、加圧し、その後、ジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有するアルカリ水溶液に接触または浸漬して熟成処理する工程を経て、ジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有するペースト式ニッケル電極が作製される。

【0021】上記熟成処理に使用するアルカリ水溶液としては、通常、濃度が5〜30重量%程度の水酸化カリウム水溶液または水酸化ナトリウム水溶液が用いられ、このアルカリ水溶液に浸漬して熟成処理する場合の浸漬温度は20〜90℃で、浸漬時間は10〜240分間程度が好ましい。この条件は従来のアルカリ水溶液による熟成処理時の条件とほぼ同様である。そして、このアルカリ水溶液にジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有させる場合、その含有量は水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウム100重量部に対して1〜10重量部の割合が好ましい。

【0022】なお、正極活物質含有ペーストにジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有させ、かつ熟成処理に使用するアルカリ水溶液にジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合

10

20

30

40

50

物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有させて、ジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有するペースト式ニッケル電極を作製することももちろん可能である。

【0023】本発明のアルカリ蓄電池において、負極には、たとえば水素吸蔵合金を負極活物質とする水素吸蔵合金電極、亜鉛を負極活物質とする亜鉛電極などが用いられ、電解液としては、たとえば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属の水酸化物の水溶液が用いられる。

【0024】

【実施例】つぎに、実施例をあげて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は実施例に例示のものに限定されることはない。なお、以下の実施例などにおいて、濃度を示す%は重量%によるものである。

【0025】実施例1

水酸化ニッケル粉末とコバルト粉末と表1に示す各種添加物とを重量比で100:8.9:Xの割合で混合し、これに増粘剤水溶液とポリテトラフルオロエチレンディスパーションを加えてペーストを調製した。上記の各種添加物とはジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を意味し、この実施例1で具体的に使用したものは表1に示す通りである。また、上記のXはこの各種添加物の量比を示すが、その具体的な数値は表1に示す通りである。増粘剤としてはガルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を用いており、ペーストの調製にあたっては、濃度2%の水溶液として使用し、該2%増粘剤水溶液の使用量は、水酸化ニッケル100重量部に対して52重量部の割合である。またポリテトラフルオロエチレンディスパーションはポリテトラフルオロエチレンの濃度が60%のものであり、該ディスパーションの使用量は水酸化ニッケル100重量部に対して6重量部の割合である。

【0026】導電性多孔質基板としては575g/m²のニッケル発泡体を用い、このニッケル発泡体上記のペーストを充填し、乾燥、加圧して、厚み0.58mmのシート状にした後、30%水酸化カリウム水溶液に80℃で120分間浸漬して熟成処理し、その後、乾燥、水洗、乾燥を繰り返して、ペースト式ニッケル電極を作製し、所定の寸法に切断して、1100mAhの理論放電容量を有する単3形アルカリ蓄電池用の正極とした。

【0027】負極には組成がMm(La_{0.33}Ce_{0.44}Nd_{0.11}Pr_{0.04})Ni_{3.33}Co_{0.77}Mn_{0.1}Al_{0.3}Mo_{0.04}のAB、系水素吸蔵合金を負極活物質とするペースト式水素吸蔵合金電極を用い、電解液には30%水酸化カリウム水溶液を用い、セパレータにはナイロン不織布を用いて、単3形アルカリ蓄電池を組み立てた。

【0028】上記組み立てにあたっては、まず、上記正極と負極とをセパレータを介して渦巻状に巻回し、得られた渦巻状電極体を電池缶に挿入し、前記の電解液を1.7ml注入し、それ以外は常法にしたがって、図1に示す構造の単3形アルカリ蓄電池を製造した。

【0029】ここで、図1に示す電池について説明すると、1は正極、2は負極、3はセパレータ、4は渦巻状電極体、5は電池缶、6は環状ガスケット、7は封口蓋、8は端子板、9は封口板、10は金属バネ、11は弁体、12は正極のリード体、13は絶縁体、14は絶縁体である。

【0030】正極1は上記のようにペースト式で作製されたペースト式ニッケル電極からなり、負極2は上記の水素吸蔵合金電極からなり、セパレータ3はナイロン不織布からなるものである。そして、上記正極1と負極2はこのセパレータ3を介して重ね合わせられ、渦巻状に巻回して渦巻状電極体4として電池缶5内に挿入され、その上部には絶縁体14が配置されている。

【0031】環状ガスケット6はナイロン66で作製され、封口蓋7は端子板8と封口板9とで構成され、電池缶5の開口部はこの封口蓋7と上記環状ガスケット6とで封口されている。

【0032】つまり、電池缶5内に渦巻状電極体4などを挿入した後、電池缶5の開口端近傍部分に底部が内周側に突出した環状の溝5aを形成し、その溝5aの内周側突出部で環状ガスケット6の下部を支えさせて環状ガスケット6と封口蓋7とを電池缶5の開口部に配置し、電池缶5の溝5aから先の部分を内方に締め付けて電池缶5の開口部を封口蓋7と環状ガスケット6とで封口している。

【0033】上記端子板8にはガス排出孔8aが設けられ、封口板9にはガス検知孔9aが設けられ、端子板8と封口板9との間には金属バネ10と弁体11とが配置されている。そして、封口板9の外周部を折り曲げて端子板8の外周部を挟み込んで端子板8と封口板9とを固定している。

【0034】この電池は、通常の状況下では金属バネ10の押圧力により弁体11がガス検知孔9aを閉鎖しているので、電池内部は密閉状態に保たれているが、電池内部にガスが発生して電池内圧が異常に上昇した場合には、金属バネ10が収縮して弁体11とガス検知孔9aとの間に隙間が生じ、電池内部のガスはガス検知孔9aおよびガス排出孔8aを通過して電池外部に放出され、電池破裂が防止できるように構成されている。

【0035】上記のようにして製造した電池について、20℃、40℃、50℃で、55mAで理論放電容量の150%に相当する1650mAh(0.05Cで30時間)の充電を行い、その後、20℃に戻して4時間放置後、20℃、放電電流100mAで終止電圧1.0Vまでの放電を行って放電容量を測定した。その結果を表

1に示す。

【0036】

*【表1】

*

添 加 物	含有量（水酸化ニッケルを100とした時の添加物の重量比）	放電容量（mAh）		
		20℃ （充電温度）	40℃ （充電温度）	50℃ （充電温度）
ZrO ₂	3	1130	1010	850
ZrO ₂	0.5	1130	970	780
ZrO(CH ₃ COO) ₂	7	1100	1000	800
ZrB ₂	2.5	1080	990	750
Nb ₂ O ₅	3	1110	1000	800
MoO ₃	3	1110	980	780
WO ₃	3	1110	980	750
な し	0	1100	440	300

【0037】表1に示す結果から明らかなように、ZrO₂（二酸化ジルコニウム）、ZrO(CH₃COO)₂（酢酸ジルコニウム）、ZrB₂（ホウ化ジルコニウム）、Nb₂O₅（五酸化ニオブ）、MoO₃（三酸化モリブデン）、WO₃（三酸化タングステン）などをペースト式ニッケル電極に含有させた場合は、それらを含有させていない場合に比べて、40℃や50℃で充電した時の放電容量が大きく、高温トリクル充電特性が良好であることを示していた。

【0038】実施例2

水酸化ニッケル粉末とコバルト粉末とを重量比で100：8、9の割合で混合し、この混合物を用いた以外は、実施例1と同様にペースト調製、ニッケル発泡体への充填、乾燥、加圧工程までを行い、その後、表2に示す添加物を含有させたアルカリ水溶液に浸漬して熟成処

理を行い、以後、実施例1と同様にして単3形のアリ蓄電池を製造した。上記のアルカリ水溶液は30%水酸化カリウム水溶液からなり、これにジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種に属する添加物を30%水酸化カリウム100重量部に対して10重量部の割合で添加している。そして、熟成処理のための浸漬は80℃で120分間の条件下で行われ、これは実施例1の場合と同様である。

【0039】上記のようにして製造した電池について、実施例1と同様の条件で充電し、かつ放電容量を測定した。その結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

添 加 物	含有量 (水酸化ニッケルを100とした時の添加物の重量比)	放電容量 (mAh)		
		20℃ (充電温度)	40℃ (充電温度)	50℃ (充電温度)
ZrO (CH ₃ COO) ₂	2	1110	900	650
NbCl ₅	1	1110	850	600
H ₂ MoO ₄	0.5	1110	850	600
な し	0	1110	440	300

【0041】表2に示す結果から明らかなように、ZrO (CH₃ COO)₂ (酢酸ジルコニウム)、NbCl₅ (五塩化ニオブ)、H₂ MoO₄ (モリブデン酸)などをペースト式ニッケル電極中に含有させた場合は、それらを含有させていない場合に比べて、40℃や50℃で充電した時の放電容量が大きく、高温トリクル充電特性が良好であることを示していた。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、ペースト式ニッケル電極中にジルコニウム化合物、ニオブ化合物、モリブデン化合物およびタングステン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含有させることによって、ペースト式ニッケル電極を正極として用いるアルカリ蓄電池の高温トリクル充電特性を向上させることができた。

【0043】また、高温トリクル充電特性が良好である

ことから、充放電サイクル特性も向上し、かつ高温トリクル充電特性が良好であるということは、酸素発生反応が少ないことを示しており、その酸素発生反応の減少によって、負極活物質の水素吸蔵合金の劣化やセバレータの分解も少なくなり、また電池内圧の低下によって電解液の減量も少なくなる。そして、それらが相乗的に働いて、充放電サイクル後における大電流低温特性なども向上するものと期待される。

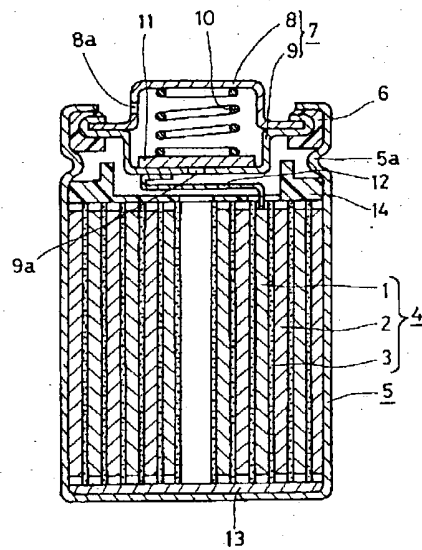
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のアルカリ蓄電池の一実施例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セバレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 立石 昭一郎
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内